

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 November 1999 (29.11.99)	
International application No. PCT/EP99/02008	Applicant's or agent's file reference ST II/99
International filing date (day/month/year) 24 March 1999 (24.03.99)	Priority date (day/month/year) 26 March 1998 (26.03.98)
Applicant HÜTTERMANN, Aloys et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

20 October 1999 (20.10.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Jean-Marie McAdams Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 A01N25/32 C09K17/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 A01N C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	O. A. EL-HADY, A. A. LOTFY & B. M. ABD EL-HADY: "The interaction between Polyacrylamide as a conditioner for sandy soils and some plant nutrients. II Effect on the extractability of nutrients." EGYPT. J. SOIL SCI., Bd. 30, Nr. 4, 1990, Seiten 545-557, XP002108706 in der Anmeldung erwähnt siehe: Seite 550, letzter Abs.; Seite 554 - Seite 555, erster Abs.; Figuren 3 + 4.	1-12
Y	WO 90 09236 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 23. August 1990 siehe Seite 6, Zeile 8-17; Tabelle 1 -/-	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 415 141 A (CHEMIE LINZ GMBH) 6. März 1991 siehe Seite 3, Zeile 26-30; Beispiele 6-8 ---	1-12
Y	EP 0 072 213 A (UNILEVER NV) 16. Februar 1983 siehe das ganze Dokument -----	1-12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 99/02008

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9009236	A	23-08-1990	DE 3904642 A	30-08-1990
			CA 2046333 A	17-08-1990
			EP 0458804 A	04-12-1991
			ES 2055414 T	16-08-1994
			JP 4503222 T	11-06-1992
			US 5278206 A	11-01-1994
<hr/>				
EP 0415141	A	06-03-1991	AT 392779 B	10-06-1991
			AT 205089 A	15-11-1990
			AT 102642 T	15-03-1994
			AU 628216 B	10-09-1992
			AU 6136790 A	07-03-1991
			CA 2022899 A	01-03-1991
			DE 59004878 D	14-04-1994
			DK 415141 T	05-04-1994
			ES 2062224 T	16-12-1994
			JP 3093892 A	18-04-1991
			TR 25759 A	01-09-1993
			US 5405425 A	11-04-1995
<hr/>				
EP 0072213	A	16-02-1983	AT 11926 T	15-03-1985
			AT 22915 T	15-11-1986
			AU 547744 B	31-10-1985
			AU 8766182 A	22-02-1983
			AU 544848 B	13-06-1985
			AU 8766282 A	22-02-1983
			CA 1215850 A	30-12-1986
			CA 1216997 A	20-01-1987
			DK 154683 A	07-04-1983
			DK 154783 A	07-04-1983
			EP 0072214 A	16-02-1983
			WO 8300498 A	17-02-1983
			WO 8300482 A	17-02-1983
			GB 2109362 A,B	02-06-1983
			GB 2104532 A,B	09-03-1983
			GR 76888 A	04-09-1984
			GR 76279 A	04-08-1984
			IE 53134 B	06-07-1988
			IN 156787 A	02-11-1985
			IN 156248 A	08-06-1985
			JP 58501233 T	28-07-1983
			JP 58501234 T	28-07-1983
			PH 19119 A	06-01-1986
			ZA 8205595 A	28-03-1984
			ZA 8205596 A	28-03-1984

09 647 108
Translation
5000

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference ST II/99	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/02008	International filing date (day/month/year) 24 March 1999 (24.03.99)	Priority date (day/month/year) 26 March 1998 (26.03.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A01N 25/32, C09K 17/22		
Applicant STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I	<input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II	<input type="checkbox"/> Priority
III	<input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV	<input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V	<input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI	<input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII	<input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII	<input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 October 1999 (20.10.99)	Date of completion of this report 04 July 2000 (04.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USTC)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/02008

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 2 - 9, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 1, 1a, filed with the letter of 14 April 2000 (14.04.2000),
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1 - 12, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 3 - 6, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig 1, 2, filed with the letter of 19 June 2000 (19.06.2000),
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1). El-Hady et al., 1990 (D1) disclose that the absorption of heavy metal micronutrients, such as Mn, Fe, Cu or Zn, by plants from soils treated with polyacrylamides is reduced at most by approximately 10% with the MW of the polyacrylamide: see D1, page 550, last paragraph, as well as figures 3 and 4. The polyacrylamides used are obviously not cross-linked. D1 also discloses that said absorption also depends on the degree of cross-linking of the polymer (D1, page 555, lines 4-6). When the micronutrients were premixed with the polyacrylamide, the extractability of the nutrients was not affected to their disadvantage (D1, page 555, second paragraph, last sentence).

WO 90/09236 A discloses the use of cross-linked poly(meth)acrylates ('superabsorbers') to remove polluting (aqueous and nonaqueous) liquids from the soil (see D2, page 5, line 26 to page 6, line 17). The presence of heavy metals is not mentioned in D2.

EP 415 141 A (D3) discloses that sulfonated, cross-linked poly(meth)acrylates have a higher absorption capacity for metal ions and that these polymers prevent the

THIS PAGE BLANK (USPS)

leaching of heavy metal micronutrients, such as Cu, Zn or Mn, from the soil (D3, examples 6-8).

EP 72 213 A (D4) discloses the use of cross-linked poly(meth)acrylates as soil conditioners to increase the water-holding capacity, among other things.

2). Therefore, a method for reducing the availability of (toxic) heavy metals by treating the soil with cross-linked poly(meth)acrylates or using cross-linked poly(meth)acrylates for this purpose has not been disclosed in a clear-cut manner.

Therefore, the subject matter of independent Claims 1 and 13 is novel as per PCT Article 33(2).

3). D1 and D3 disclose that soil conditioners based on poly(meth)acrylates do not absorb metal micronutrients to a point at which they can no longer be absorbed by plants. Furthermore, the comparative examples in D3 disclose that (cross-linked) polyacrylates are much less capable of binding micronutrients than the sulfonated acrylates (see D3, table 6 and 7, polymers VA, VB and VC).

Therefore, a person skilled in the art would not automatically expect the strong reduction in the absorption of toxic heavy metals by plants treated with cross-linked poly(meth)acrylates (see examples 1 and 2) demonstrated in the present application.

The claimed method as per Claims 1-11 as well as the claimed use as per Claim 12, therefore, relate to a non-obvious, novel application of cross-linked soil conditioners. Therefore, the subject matter of Claims 1-12 involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (continued)

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 05 JUL 2000

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

75

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts ST II/99	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/02008	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/03/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 26/03/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A01N25/32		
Anmelder STOCKHAUSEN GMBH & CO KG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor der Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20/10/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 04.07.00
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Klaver, J Tel. Nr. +49 89 2399 8601 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/02008

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

2-9 ursprüngliche Fassung

1,1a mit Telefax vom 14/04/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

3-6 ursprüngliche Fassung

1,2 eingegangen am 21/06/2000 mit Schreiben vom 19/06/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/02008

V. Begründet Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1 - 12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1 - 12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1 - 12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1). El-Hady et al., 1990 (D1) offenbart, daß die Aufnahme von Schwermetallischen Micronutrienten wie Mn, Fe, Cu oder Zn durch Pflanzen aus mit Polyacrylamiden behandelten Boden bis maximal etwa 10% abnimmt mit dem MW des Polyacrylamids: siehe D1, Seite 550, letzter Absatz, sowie Figuren 3 und 4. Die eingesetzten Polyacrylamide sind offenbar nicht vernetzt.

D1 offenbart ebenfalls, daß diese Aufnahme auch abhängig ist vom Vernetzungsgrad des Polymers (D1, Seite 555, Zeile 4 - 6). Bei einer Vorabmischung der Mikronutrienten mit dem Polyacrylamid wurde die Extrahierbarkeit der Nutrienten nicht nachteilig beeinflusst (D1, Seite 555, zweiter Absatz, letzter Satz).

WO 90/09236 A (D2) offenbart die Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten ('Superabsorber') zur Entfernung von umweltgefährdenden (wäßrigen und nicht wäßrigen) Flüssigkeiten aus dem Erdreich (siehe D2, Seite 5, Zeile 26 bis Seite 6, Zeile 17). Über die Anwesenheit von Schwermetallen wird in D2 nichts gesagt.

EP 415 141 A (D3) offenbart, daß sulfonierte, vernetzte Poly(meth)acrylate eine hohe Absorptionskapazität für Metallionen besitzen und daß diese Polymeren das Auswaschen von schwermetallischen Mikronutrienten wie Cu, Zn oder Mn aus den Boden verhindern (D3, Beispiele 6 - 8).

EP 72 213 A (D4) offenbart die Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten als Bodenconditionierungsmittel, u. a. zur Erhöhung der Wasserhaltefähigkeit.

2). Ein Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von (toxischen) Schwermetallen durch eine Behandlung der Boden mit vernetzten Poly(meth)acrylaten bzw. eine Verwendung vernetzter Poly(meth)acrylaten zum diesen Zweck ist somit nicht eindeutig offenbart worden.

Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1 und 12 ist somit neu im Sinn des Art. 33 (2) PCT.

3). Aus D1 und D3 geht hervor, daß Bodenconditionierungsmittel auf der Basis von Poly(meth)acrylaten metallische Mikronutrienten nicht so stark absorbieren, daß sie nicht mehr von Pflanzen aufgenommen werden können. In den Vergleichsbeispielen von D3 wird außerdem offenbart, daß (vernetzte) Polyacrylate viel weniger bindefähig sind für Mikronutrienten als die sulfonierten Acrylate (siehe D3, Tabelle 6 und 7, Polymere VA, VB

THIS PAGE BLANK (USPTO)

und VC).

Die in der vorliegenden Anmeldung gezeigte starke Verminderung der Aufnahme von toxischen Schwermetallen durch Pflanzen durch die Behandlung mit vernetzten Poly(meth)acrylaten (siehe die Beispiele 1 und 2) wäre somit für den Fachmann nicht ohne weiteres zu erwarten.

Das beanspruchte Verfahren gemäß Ansprüche 1 - 11 sowie die beanspruchte Verwendung gemäß Anspruch 12 betreffen somit ein nicht naheliegender, neuer Einsatz vernetzter Bodenkonditionierungsmittel. Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 12 beruht somit auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33 (3) PCT).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen sowie
Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten in dem Verfahren.**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit
5 von Schwermetallen sowie Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten in dem Verfahren.

Es ist bisher keine Methode bekannt, mit der eine Aufhebung der Wirkung von Schwermetallen
auf Pflanzen in schwermetallbelasteten Böden erreicht worden ist.

10 Um Flächen mit schwermetallhaltigen Böden zu bepflanzen, werden derzeit zwei Verfahren
eingesetzt, entweder wird auf die belasteten Böden Mutterboden aufgebracht oder der Boden
wird abgeräumt und durch Mutterboden ersetzt, wobei die Mächtigkeit der eingesetzten
Mutterbodenschicht in der Regel über ein Meter betragen muß. Alle diese Verfahren sind sehr
aufwendig und mit großen Kosten verbunden.

15

Bisher durchgeführte Versuche, durch Zugabe von Polyacrylaten die Pflanzenverfügbarkeit
von Schwermetallen zu reduzieren, waren entweder erfolglos (El-Hady O. A., Lotfy A. A., El-
Hady, B. M. A.. Egyptian-Journal-of-Soil-Science.30: 4, 545-557 (1990)) oder hatten den
Effekt, daß die Verfügbarkeit von Schwermetallen wie Blei, Nickel, Mangan oder Eisen
20 deutlich erhöht wurde (Mikkelsen, R.L., Fertiliser Research 41, 87 - 92 (1995), Mortvedt, J.J.,
Mikkelsen, R.L., Kelsoe, J.H. Soil-Science-Society-of-America-Journal., 56: 4, 1319-1324
(1992); Awad-F; Kahl L; Kluge-R; Abadia-J in: Iron nutrition in soils and plants. Proceedings
of the Seventh International Symposium Zaragoza, Spain, 27 June-2 July 1993. Kluwer
Academic Publishers; Dordrecht 1995, 53-62; Mortvedt, J. J., Mikkelsen, R.L., Behel, A. D.
25 Jr. Journal-of-Plant-Nutrition., 15: 10, 1913-1926 (1992).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1a

Die EP 415 141 A offenbart Bodenkonditionierungsmittel aus sulfonsäurehaltigen Superabsorbern, die auch bei mehrfacher Absorption/Desorption von Salzlösungen noch ein hohes Wasserrückhaltevermögen aufweisen. Schwermetallionen werden dabei an die Pflanzen abgegeben und nicht längerfristig zurückgehalten.

Die EP 72 213 A beschreibt die Verwendung von Superabsorbern, die zu 16-80% hydratisiert sind, in Abmischungen mit Fließhilfsmitteln für die Verbesserung der Wasser-Retention oder Belüftung. Hinweise auf das Einarbeiten von vernetzten Polyacrylaten in den Boden zur längerfristigen Schwermetallbindung gibt dies Dokument nicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einem Zusatz von vernetzten Poly(meth)acrylaten zu Schwermetall-belasteten Substraten, die Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen deutlich verringert bzw. völlig aufgehoben wird.

In den Substraten befindliche Schwermetalle werden durch die negativ geladenen Carboxylgruppen der Poly(meth)acrylate abgefangen, so daß diese für die Pflanzen nicht mehr verfügbar sind. Dieser Effekt bleibt über einen langen Zeitraum beständig erhalten, überraschenderweise sogar über einen Zeitraum von vielen Monaten. Dies war insbesondere

THIS PAGE BLANK (USE BACK)

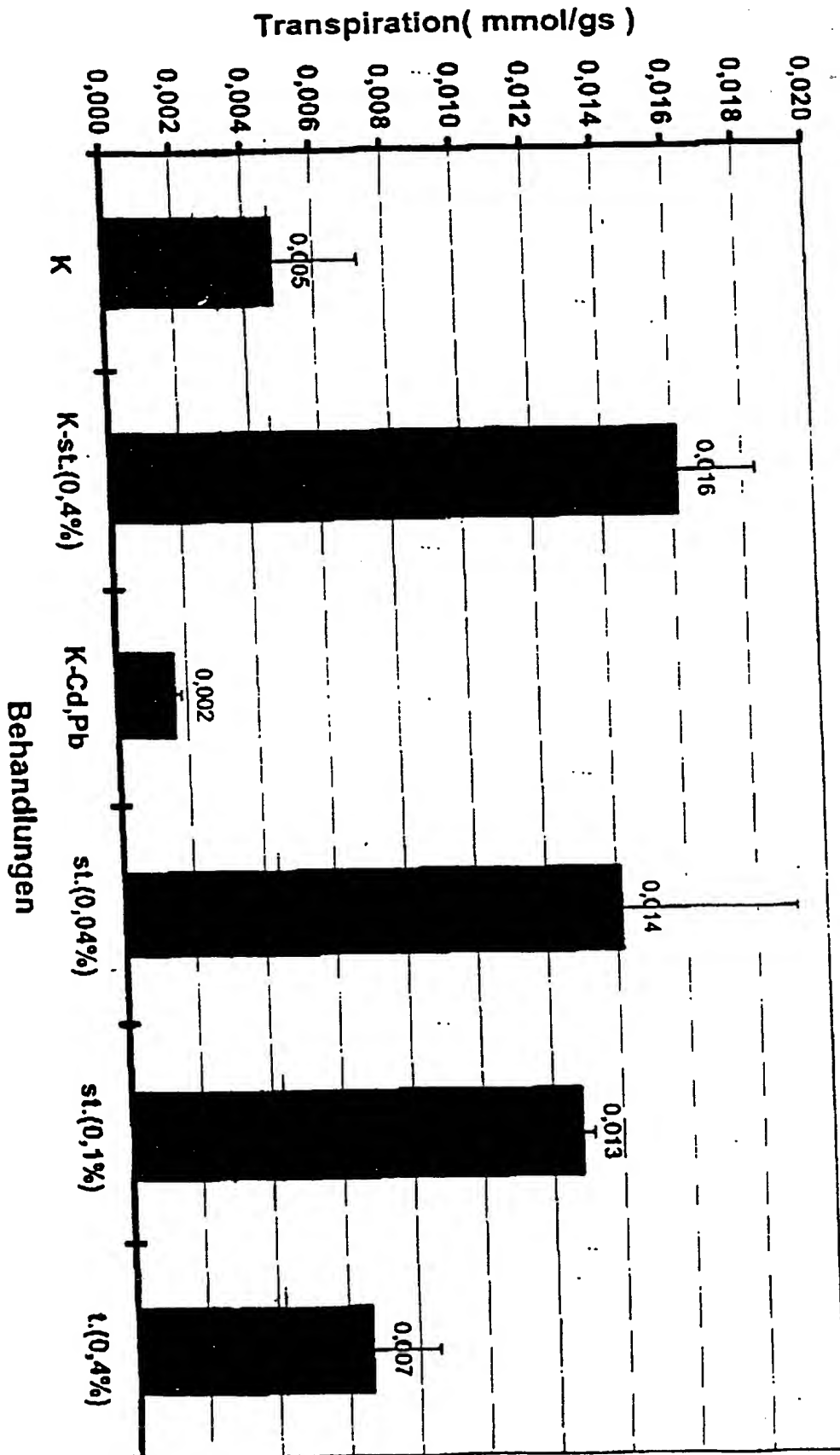
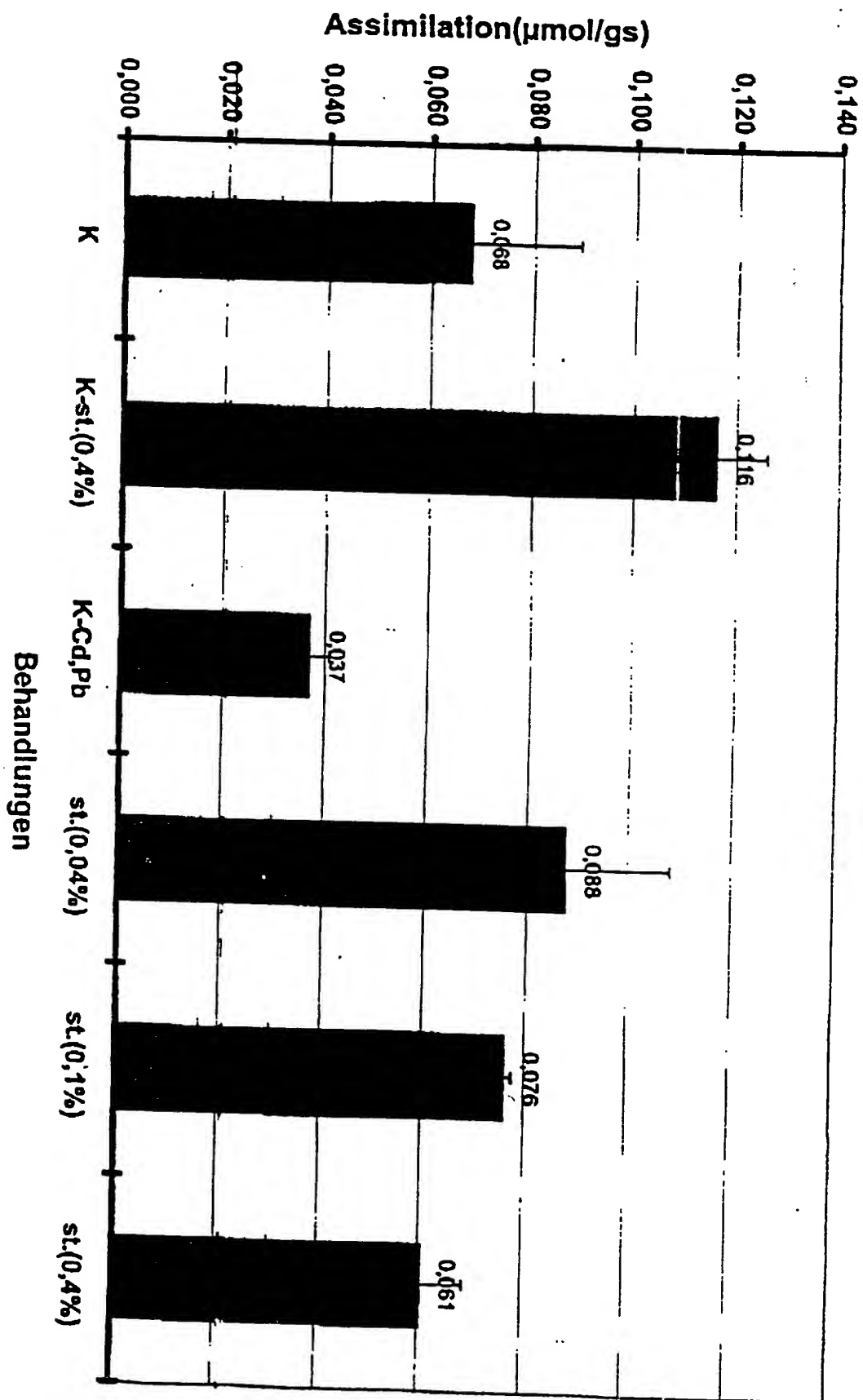


Abb. 1

Transpiration (*Pinus sylvestris*)

THIS PAGE BLANK (U.S.)

Abb. 2

Assimilation (*Pinus sylvestris*)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts ST II/99	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/02008	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/03/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 26/03/1998
Anmelder STOCKHAUSEN GMBH & CO KG et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 25/32, C09K 17/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48360 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02008 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. März 1999 (24.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 13 425.8 26. März 1998 (26.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STOCK-HAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜTTERMANN, Aloys [DE/DE]; Henry-Dunant-Strasse 20, D-37075 Göttingen (DE). ZOMORRODI, Moitoba [IR/DE]; Auf der Lieth 14, D-37077 Göttingen (DE). (74) Anwalt: HARDERS, Gerhard; Stettiner Strasse 2, D-61184 Karben (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR REDUCING THE AVAILABILITY OF HEAVY METAL NUTRIENTS AND THE USE OF CROSS-LINKED POLY(METH)ACRYLATES IN SAID METHOD (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DER PFLANZENVERFÜGBARKEIT VON SCHWERMETALLEN SOWIE VERWENDUNG VON VERNETZTEN POLY(METH)ACRYLATEN IN DEM VERFAHREN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for reducing the availability of heavy metals nutrients in substrates, such as soils. The inventive method is characterized in that the substrates are treated with cross-linked polyacrylates or polymethacrylates. The poly(meth)acrylates can be worked into the soils.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Substraten, wie z.B. Böden, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit vernetzten Polyacrylaten bzw. Poly(meth)acrylaten behandelt werden. Die Poly(meth)acrylate können in die Böden eingearbeitet werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen sowie
Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten in dem Verfahren.**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit
5 von Schwermetallen sowie Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten in dem Verfahren.

Es ist bisher keine Methode bekannt, mit der eine Aufhebung der Wirkung von Schwermetallen
auf Pflanzen in schwermetallbelasteten Böden erreicht worden ist.

10 Um Flächen mit schwermetallhaltigen Böden zu bepflanzen, werden derzeit zwei Verfahren
eingesetzt, entweder wird auf die belasteten Böden Mutterboden aufgebracht oder der Boden
wird abgeräumt und durch Mutterboden ersetzt, wobei die Mächtigkeit der eingesetzten
Mutterbodenschicht in der Regel über ein Meter betragen muß. Alle diese Verfahren sind sehr
aufwendig und mit großen Kosten verbunden.

15

Bisher durchgeführte Versuche, durch Zugabe von Polyacrylaten die Pflanzenverfügbarkeit
von Schwermetallen zu reduzieren, waren entweder erfolglos (El-Hady O. A., Lotfy A. A., El-
Hady, B. M. A.. Egyptian-Journal-of-Soil-Science.30: 4, 545-557 (1990)) oder hatten den
Effekt, daß die Verfügbarkeit von Schwermetallen wie Blei, Nickel, Mangan oder Eisen
20 deutlich erhöht wurde (Mikkelsen, R.L., Fertiliser Research 41, 87 - 92 (1995), Mortvedt, J.J.,
Mikkelsen, R.L., Kelsoe, J.H. Soil-Science-Society-of-America-Journal., 56: 4, 1319-1324
(1992); Awad-F; Kahl L; Kluge-R; Abadia-J in: Iron nutrition in soils and plants. Proceedings
of the Seventh International Symposium Zaragoza, Spain, 27 June-2 July 1993. Kluwer
Academic Publishers; Dordrecht 1995, 53-62; Mortvedt, J. J., Mikkelsen, R.L., Behel, A. D.
25 Jr. Journal-of-Plant-Nutrition., 15: 10, 1913-1926 (1992).

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einem Zusatz von vernetzten
Poly(meth)acrylaten zu Schwermetall-belasteten Substraten, die Pflanzenverfügbarkeit von
Schwermetallen deutlich verringert bzw. völlig aufgehoben wird.

30

In den Substraten befindliche Schwermetalle werden durch die negativ geladenen
Carboxylgruppen der Poly(meth)acrylate abgefangen, so daß diese für die Pflanzen nicht mehr
verfügbar sind. Dieser Effekt bleibt über einen langen Zeitraum beständig erhalten,
überraschenderweise sogar über einen Zeitraum von vielen Monaten. Dies war insbesondere

aufgrund der obigen Befunde für den Fachmann nicht zu erwarten und ermöglicht eine langfristige Aufhebung der Wirkung der Schwermetalle in Schwermetall - belasteten Böden.

Die Substrate, beispielsweise Böden oder Hydrokulturen, werden mit den vernetzten

- 5 Poly(meth)acrylaten behandelt, insbesondere durch Einmischen, wobei Mengen von 0,1 % bis 2,5 % bezogen auf die gesamte Substratmasse Verwendung finden, bevorzugt Mengen 0,5 bis 2,0 % und insbesondere etwa 0,2-0,8 %, speziell 0,4 - 0,6 %.

Dabei wird der Boden bis in eine Tiefe von etwa 50 cm, bevorzugt von 30 cm und

- 10 insbesondere von etwa 40 cm ausgehoben und mit den Poly(meth)acrylaten vermischt.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Poly(meth)acrylate eignen sich alle vernetzten, carboxylatgruppen enthaltenden Poly(meth)acrylate die Hydrogele ausbilden.

- 15 Insbesondere sind als erfindungsgemäß einzusetzende, Carboxylatgruppen enthaltende Poly(meth)acrylate solche geeignet, die in erster Linie und bevorzugt aus den Monomeren Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylsäure und Methacrylamid aufgebaut sind, ferner aber auch andere wasserlösliche Monomeren, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin sowie weitere wasserlösliche polymerisationsfähige Säuren und ihre Salze,
- 20 insbesondere die Malein-, Fumar-, Itacon-, Vinylsulfon- oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure; ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure; weiter aminogruppenhaltige und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl-
- 25 und der Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und Trimethylammoniumalkylester sowie die entsprechenden Amide. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate können ausschließlich aus vorstehend genannten, carboxylatgruppenhaltigen Monomeren gebildet sein oder aber mit den keine Carboxylatgruppen tragenden Monomeren in einem Copolymerisat kombiniert sein. In den Copolymeren liegt der Anteil der Carboxylatmonomeren bei 90 bis 10
- 30 Mol %, vorzugsweise bei 60 bis 30 Mol %.

In geringen Mengen können noch zusätzlich gering oder völlig wasserunlösliche Monomere mit den vorstehenden Monomeren copolymerisiert werden wie etwa Vinylester und die Ester

der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole. Im allgemeinen liegt der Anteil an den wasserlöslichen Monomeren bei 80 bis 100 Gew%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die wasserunlöslichen (hydrophoben) Monomeren machen in der Regel 0 bis 20 Gew% der Monomeren aus.

5

Die sauren Monomerbestandteile können vor der Polymerisation neutralisiert werden, wobei der Neutralisationsgrad bevorzugt zwischen 10 und 95 Mol% liegt, insbesondere zwischen 50 und 90 Mol%, sowie insbesondere zwischen 70 und 95 Mol%. Als Basen kommen für die Neutralisation alle gängigen anorganischen und organischen Verbindungen in Betracht, insbesondere werden bevorzugt Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak (Ammoniumhydroxid).

Zusammen mit den o.g. Monomeren werden in geringen Anteilen vernetzende Monomere mit mehr als einer reaktionsfähigen Gruppe im Molekül mitpolymerisiert. Dabei entstehen teilvernetzte Polymerisate, die nicht mehr in Wasser löslich sondern nur quellbar sind. Als vernetzende Monomere seien beispielsweise bi- oder mehrfunktionelle Monomere, z.B. Amide wie das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzt, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Äther sowie Ester von Polyolen und alkoxylierten Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat, Polyglykol-di-(meth)acrylate, Trimethylolpropantriacyrat, Di- und Triacrylatester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten (ethoxylierten) Trimethylolpropans, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentaerythrit, sowie des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentaerythrits. Bevorzugt werden Methylen- bzw. Ethylenbis(meth)acrylamid, N-Methylolacrylamide und Triallylamin verwendet. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0,01 bis 2,5 Gew%, bevorzugt bei 0,01 bis 1,0 Gew% und besonders bevorzugt bei 0,01 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere können wasserlösliche Polymere als Pfropfgrundlage enthalten, wobei Mengen bis zu 30 Gew.% bevorzugt sind. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Lignin oder Ligninderivate

- 5 Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere nachvernetzt. Zur Nachvernetzung, die zu einer deutlichen Verbesserung der Gelstabilität, der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck und der Aufnahmegeschwindigkeit führt, werden

- 10 Verbindungen eingesetzt, die in der Regel mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen und die die funktionellen Gruppen des Polymerisates an der Oberfläche der Polymerteilchen vernetzen können. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd- Glycidyl- und Epichlorfunktionen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen einsetzbar sind. Beispielfhaft seien die folgenden Nachvernetzungsmittel genannt: Ethylenglykol,
- 15 Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenoxyd, Blockcopolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Trimethylolpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertes Pentaerythrit, Polyvinylalkol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Polyepoxide wie etwa
- 20 Ethylenglykoldiglycidylether. Bevorzugt wird mit Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel gearbeitet. Das Nachvernetzungsmittel wird in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1-5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1-1 Gewichtsprozent bezogen auf das nachzuvernetzende Polymer eingesetzt.
- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate kann nach üblichen Verfahren durchgeführt werden, bevorzugt wird in wäßriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich, etwa auf einem endlosen Band polymerisiert. Die Polymerisationsauslösung erfolgt mit üblichen, eine radikalische Polymerisation auslösenden Initiatoren bzw. Redoxsystemen. Bei einem praktisch adiabatischen Verlauf der Polymerisation
- 30 entsteht bei entsprechender Anfangskonzentration von 15 bis 50 Gew% der Monomeren ein wäßriges Polymergel. Durch die Wahl der Anfangsmonomerkonzentration und der entsprechenden niedrigen Starttemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 50 °C, bevorzugt von 5 bis 25 °C, kann die Polymerisation so geführt werden, daß die Maximaltemperatur im

entstehenden wäßrigen Polymergel gut beherrschbar ist. Nach beendeter Polymerisation wird das Polymergel mechanisch zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gegebenenfalls einer Oberflächenvernetzung unterzogen.

- 5 Weiterhin ist zur Herstellung der Poly(meth)acrylate auch das Suspensionspolymerisationsverfahren geeignet, bei dem die diskreten Polymerteilchen bereits während der Polymerisation ausgebildet werden.

- Bei der Zugabe der Oberflächennachvernetzer ist auf eine starke Durchmischung der
- 10 Polymerteilchen zu achten. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer, vorzugs-
- 15 weise in Form einer Lösung mit den Polymerteilchen vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 80 bis 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 250°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 200°C erhitzt. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Sie ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil
- 20 des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Beispielsweise liegen die Vernetzungszeiten für Temperaturen von 180°C für gewöhnlich unter 30 Minuten.

Die Poly(meth)acrylate können weiterhin Verarbeitungs- und Konditionierungshilfsmittel wie beispielsweise Kaliumstearat, Polyglykol, Kieselsäuren, Bentonite enthalten.

25

Der Restmonomergehalt der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate ist gering und beträgt weniger als 1000 ppm, bevorzugt weniger als 500 ppm und besonders bevorzugt weniger als 250 ppm. Insbesondere liegt der Restgehalt von ökotoxikologisch bedenklichen Monomeren wie Acrylamid bevorzugt unter 250 ppm.

30

Das Absorptionsvermögen der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate für Wasser und wäßrige Lösungen kann in weiten Grenzen schwanken und wird durch die Monomerbestandteile, die Vernetzer und gegebenenfalls die Nachvernetzer eingestellt.

Bevorzugt werden solche Poly(meth)acrylate eingesetzt, die von einer synthetischen Bodenlösung mit einer Leitfähigkeit von 2,5 μS mehr als 30 g/g bevorzugt mehr als 50 g/g und besonders bevorzugt mehr als 65 g/g Polymer absorbieren. Die synthetische Bodenlösung enthält auf 10 l Wasser 0,71 g NaCl, 0,065 g NaN_3 , 1,676 g KCl, 0,353 NH_4Cl , 3,363 g MgCl_2 , 5 $6\text{H}_2\text{O}$, 10,5 g CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ und 0,019 g FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$. 1 g Poly(meth)acrylat wird in 200 ml dieser Lösung für 15 min mit einem Magnetrührer gerührt, 45 min stehen gelassen und dann über ein 100 mesh-Sieb filtriert. Aus dem Quotienten der absorbierten Flüssigkeitsmenge und der Polymereinwaage ergibt sich der Absorptionswert.

- 10 Poly(meth)acrylat-Copolymere, die unter Verwendung von carboxylatgruppenfreien Comonomeren, insbesondere von Acrylamid hergestellt wurden, besitzen eine höhere Langzeitstabilität der Absorption gegenüber häufig wechselnden Feucht- und Trockenphasen während der Anwendung.
- 15 Die löslichen Anteile der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate liegen üblicherweise unter 20 Gew.%, bevorzugt unter 15 Gew.% und ganz besonder bevorzugt unter 10 Gew.%.

Die Kornverteilung der einzusetzenden Polymerisate kann je nach Anwendungsfall
20 unterschiedlich sein, üblicherweise liegt sie im Bereich von 0,2 bis 3 mm.

Weiterhin können die Poly(meth)acrylate mit Wirkstoffen beladen sein, die sie im Laufe der erfindungsgemäßen Anwendung verzögert wieder an die Umgebung abgeben. Zu diesen Wirkstoffen zählen unter anderem Düngemittel, Herbizide und Schädlingsbekämpfungsmittel.
25

Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele näher erläutert.

30

Beispiel 1

Steril gekeimte Sämlinge von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) wurden steril in rekonstituierter Bodenlösung (Tabelle 1) aus dem Solling angezüchtet, zu der jeweils Blei- und Cadmium-
 5 chlorid in Konzentrationen von 1 μ Mol/L zugesetzt wurden.

Tabelle 1: verwendete Nährlösung, Angaben in μ Mol/L:

Ca^{2+} : 130, K^{+} : 350, Mg^{2+} : 82, Na^{+} : 174, Fe^{3+} : 10;

NO_3^{-} : 644, SO_4^{2-} : 85, PO_4^{3-} : 16, Cl^{-} : 154

10

Die Versuchspflanzen wurden steril auf Agar-Platten ausgekeimt und dort bis zur vollen Ausbildung der Keimblätter angezogen. Danach wurden sie auf sterile Hydrokulturen umgesetzt, die unter konstanten Lichtverhältnissen (photosynthetisch aktive Photonenflußdichte von 170 $\mu\text{Mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, Licht-Dunkelwechsel 16/8h) und konstantem
 15 Raumklima (Raumtemperatur 22/20 °C Tag/Nacht) gehalten wurden. Die Nährlösung wurde wöchentlich gewechselt.

Nach einer 4 wöchigen Wachstumszeit in Nährlösung ohne Zusätzen wurden die Pflanzen mit Stockosorb und Schwermetallen nach dem u.g. Schema behandelt. Die Nährlösung wurde
 20 während der Behandlungszeit ebenfalls wöchentlich gewechselt.

Für die Versuche wurden pro Versuchsvariante 30 Pflanzen eingesetzt, je drei Töpfen mit je 10 Pflanzen. Die einzelnen Töpfe wurden getrennt ausgewertet und Mittelwerte sowohl für die einzelnen Töpfe als auch für die gesamte Versuchsvariante gebildet. Zur Auswertung wurden
 25 die Pflanzen am Versuchsende fotografiert, die Wurzel- und Sproßlängen gemessen, sowie die Photosyntheseraten und Trockengewichte von Wurzeln, Sproß und Nadeln ermittelt. Die Wurzeln wurden aufgeschlossen und die Schwermetallgehalte im Atomabsorptionsspektrometer (AAS) bestimmt.

30 Behandlungsschema

K-	Kontrolle, ohne Schwermetalle und ohne Stockosorb.
K-Cd,Pb	Kontrolle mit Schwermetallen, ohne Stockosorb.
K-stock. 0,4 %	Kontrolle mit Stockosorb, ohne Schwermetalle.
St. 0,04 %	mit 0,04 % Stockosorb und Schwermetallen
35 St. 0,1 %	mit 0,1 % Stockosorb und Schwermetallen.
St. 0,4 %	mit 0,4 % Stockosorb und Schwermetallen.

Abb. 1 zeigt die Transpirationsraten,

Abb. 2: die Assimilation,

Abb. 3. die Aufnahme von Blei

Abb. 4 die Aufnahme von Cadmium

5 die jeweils in den verschiedenen Versuchsvarianten ermittelt worden sind.

Es ist deutlich, daß durch die Behandlung mit Stockosorb die toxische Wirkung der Schwermetalle aufgehoben und deren Aufnahme in die Pflanze gehemmt worden sind.

Ähnliche Versuchsergebnisse wurden auch bei gleichen Versuchen mit der Aleppokiefer und
10 einer Pappelart (*Populus hupehensis*) erzielt.

Beispiel 2.

Drei Jahre alte Fichten wurden in 12 L Containern in einen mit Blei belasteten

15 Lehmschieferboden aus dem Harz eingepflanzt, der mit 0,6 % Stockosorb K 400 versetzt war. Kontrollversuche wurden parallel dazu mit unbehandeltem Boden angesetzt. Die Pflanzen wurden von Mai bis Oktober im Freiland gehalten, bei routinemässiger Bewässerung mit Leitungswasser.

20 Danach wurden die Pflanzen einer Wasserstress - Behandlung ausgesetzt, d.h. so lange nicht mehr gewässert, bis die Nadeln grau wurden und abfielen.

Je Behandlungsvariante wurden von je drei verschiedenen Pflanzen die Feinwurzeln entnommen und für die Lokalisation der Ionen im Elektronenmikroskop präpariert (Godbold,

25 D.L., E. Fritz, A. Hüttermann: Aluminum toxicity and forest decline. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85,3888-3892 (1988).) Die Analysen der Bleigehalte der Zellwände der Wurzelrinde und des Zentralzylinders (Stele) von verschiedenen Wurzeln sind in Abb. 5 wiedergegeben. In den Wurzeln, die in den unbehandelten Böden wuchsen, wurden große Mengen von Blei sowohl in den Zellwänden der Cortex als auch in der Stele gefunden (Abb.5, control). In den Zellwänden
30 der Wurzelrinden der Pflanzen, die in den mit Stockosorb behandelten Böden wuchsen, waren die Bleimengen geringer (Abb. 5, + 0,6 % Stockosorb), zudem wurde erheblich weniger Blei über die Endodermis in die Stele eintransportiert.

Selbst unter den für die Pflanze sehr schwierigen Bedingungen der Bodenaustrocknung, bei der die Konzentration der Ionen in der Bodenlösung um mindestens eine Größenordnung ansteigt, war das Stockosorb wirksam.

5 Beispiel 3

Von den Pflanzen aus Beispiel 2 wurden die Wurzeln ausgewaschen. Wie Bild 6 zeigt, wurden in dem mit Stockosorb versetzten Boden erheblich mehr Wurzeln gebildet, als in den Pflanzen, die im Kontrollboden wuchsen, wobei bei je fünf untersuchten Pflanzen in den
10 Stockosorb - behandelten Böden viermal so viel Wurzelmasse gebildet worden ist, als auf den Kontrollböden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Substraten dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit vernetzten Polyacrylaten bzw. Polymethacrylaten behandelt werden.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Substrate durch Einmischen erfolgt..
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einmischen die
10 Zugabemenge 0,1 bis 2,5 Gew.% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einmischen die Zugabemenge 0,5 bis 2,0 Gew.% beträgt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Poly(meth)acrylate unter Verwendung von monoethylenisch ungesättigten, Carboxylatgruppen enthaltenden Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure bzw. deren Salze hergestellt sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate unter
20 Verwendung von weiteren monoethylenisch ungesättigten, keine Carboxylatgruppen enthaltenden Monomeren hergestellt sind, insbesondere unter Verwendung Acrylamid.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate unter Verwendung von Methylenbis(meth)acrylamid, Ethylenbis(meth)acrylamid, N-
25 Methylolacrylamid oder Triallylamin als Vernetzer erhalten werden, wobei Methylenbisacrylamid bevorzugt ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate mit einem Nachvernetzer in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.% bei
30 erhöhter Temperatur, bevorzugt zwischen 80 und 250°C behandelt werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Monomerbestandteile des Poly(meth)acrylates zwischen 10 und 95 Mol%, bevorzugt zwischen 50 und 90 Mol.% neutralisiert sind

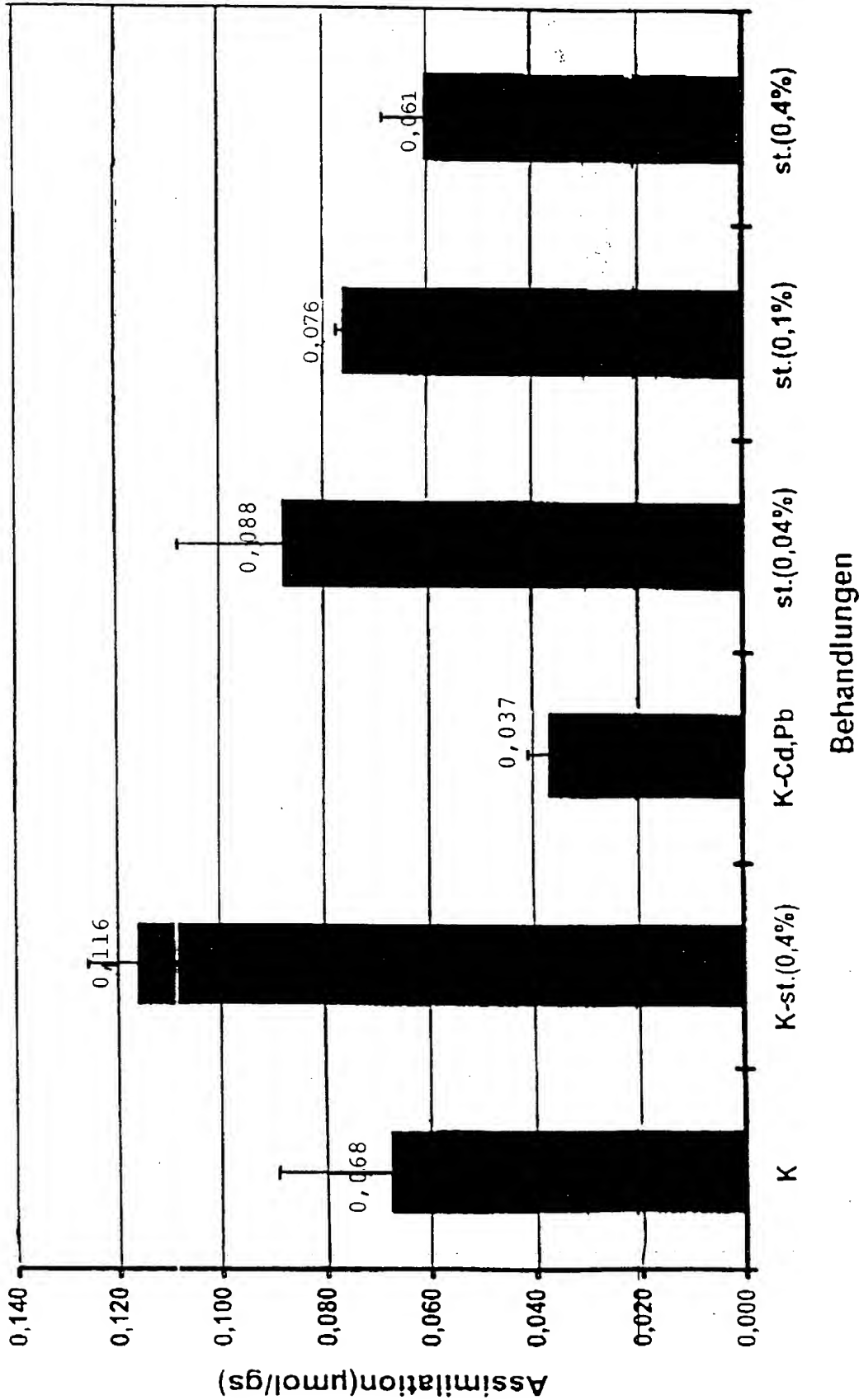
5 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate ein Absorptionvermögen für synthetische Bodenlösung von mehr als 30 g/g, bevorzugt von mehr als 50 g/g und besonders bevorzugt von mehr als 65 g/g aufweisen.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Poly(meth)acrylate bis zu einer Tiefe von ca. 50 cm in den sauren Boden eingearbeitet werden.

12. Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Substraten wie beispielsweise Böden oder
15 Kulturlösungen.

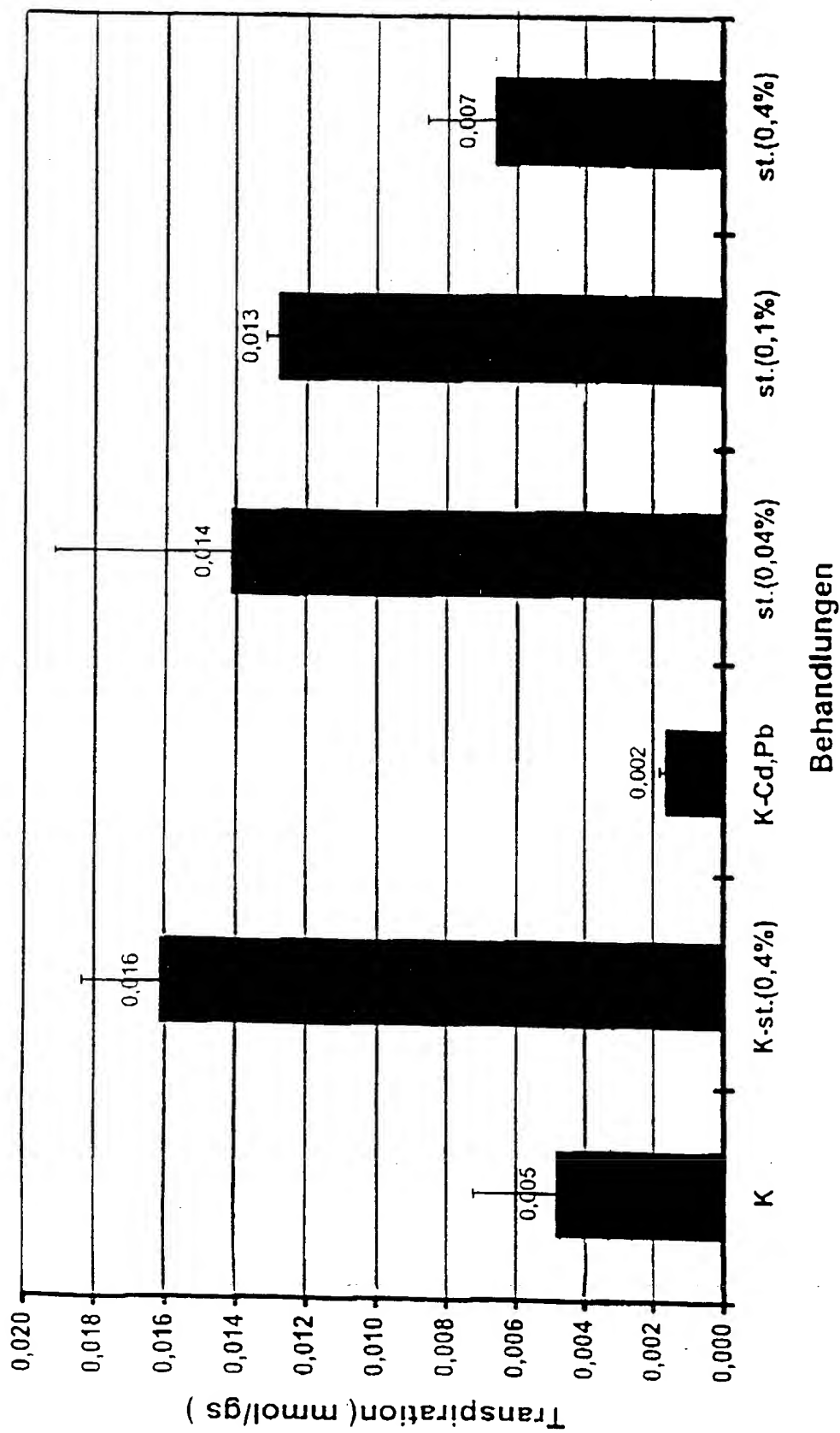
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1 Assimilation (*Pinus sylvestris*)

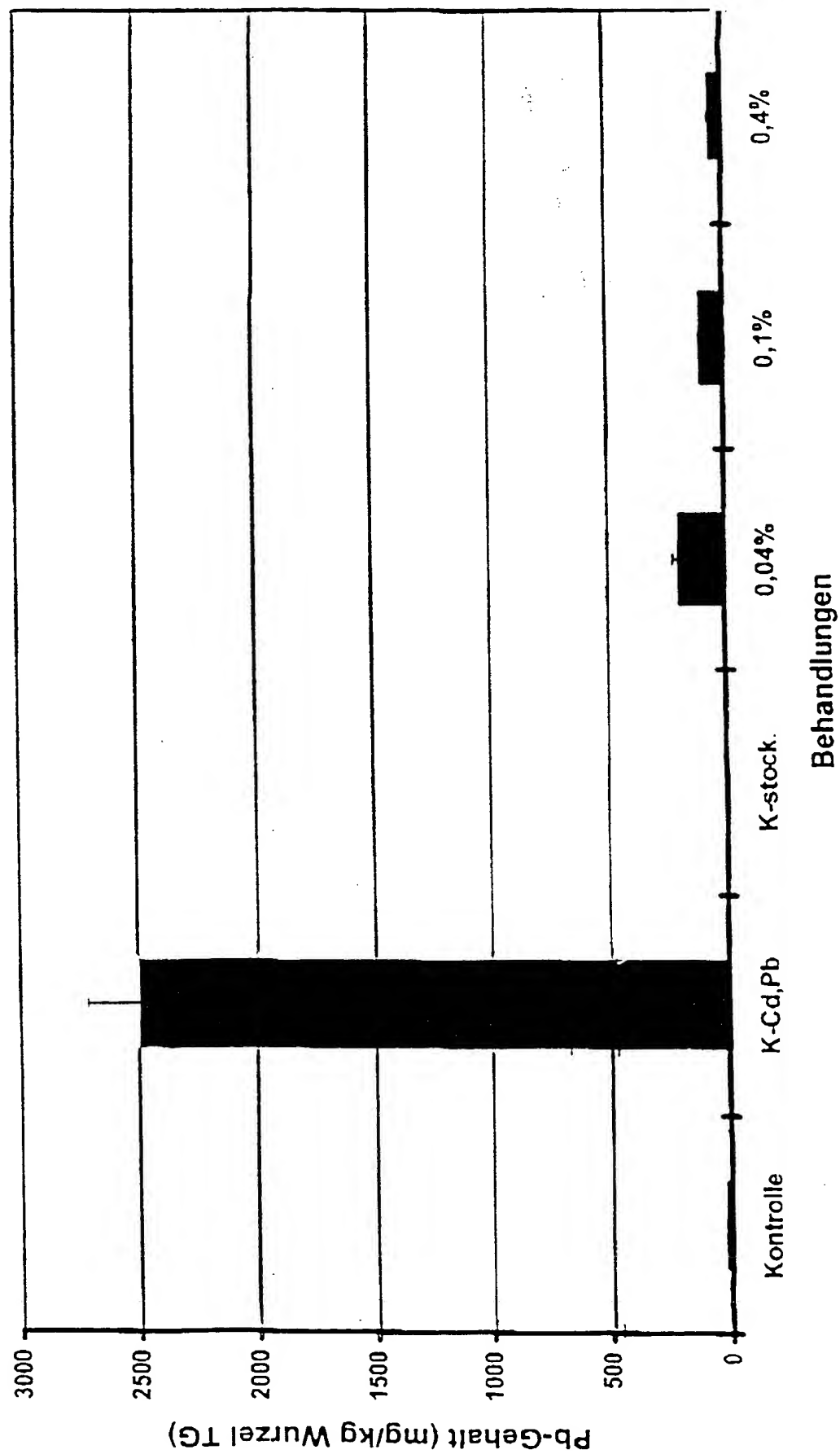


THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/6

Fig. 2 Transpiration (*Pinus sylvestris*)

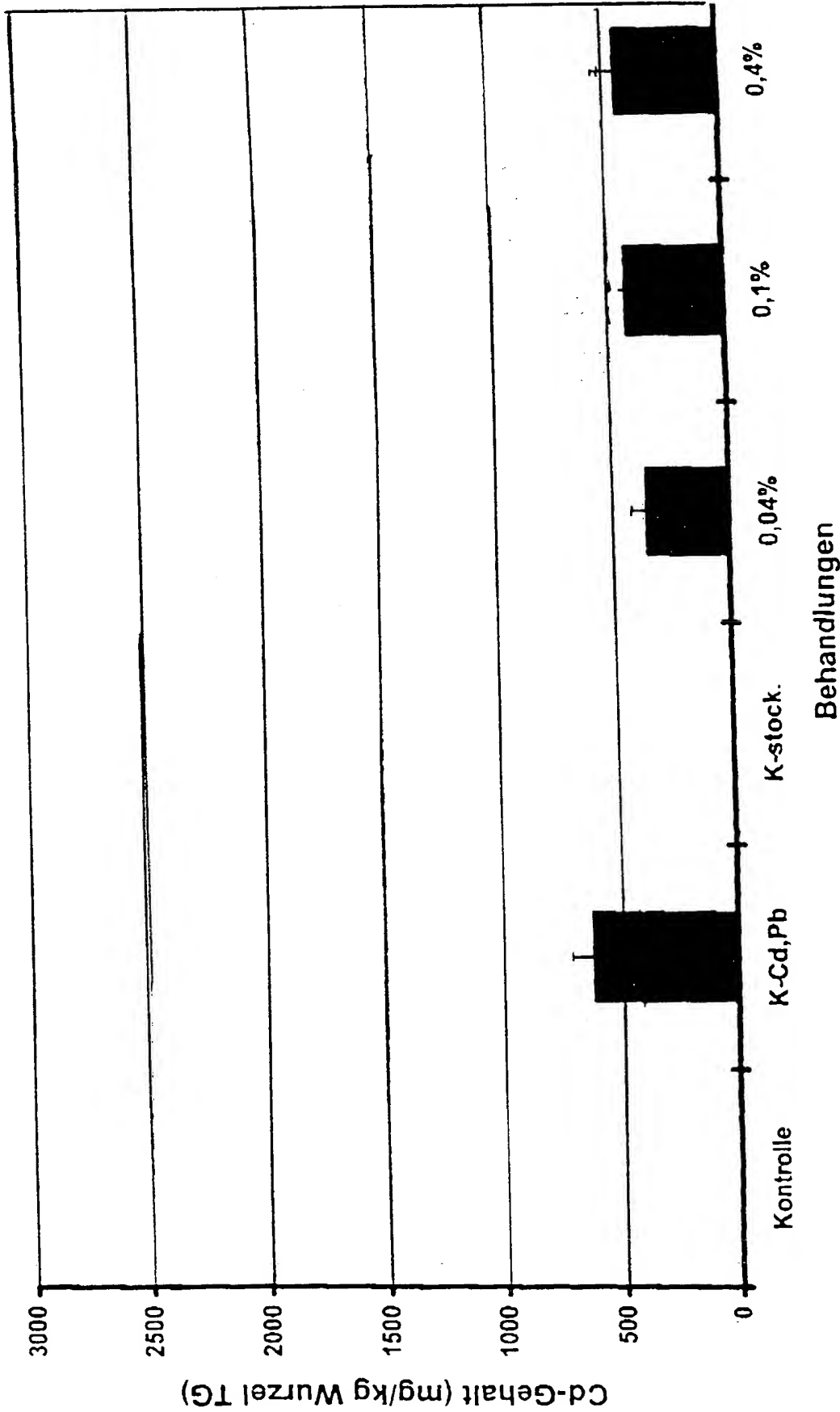
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 3 Blei-Aufnahme (*Pinus sylvestris*)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 6

Fig. 4 Cadmium-Aufnahme (*Pinus sylvestris*)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

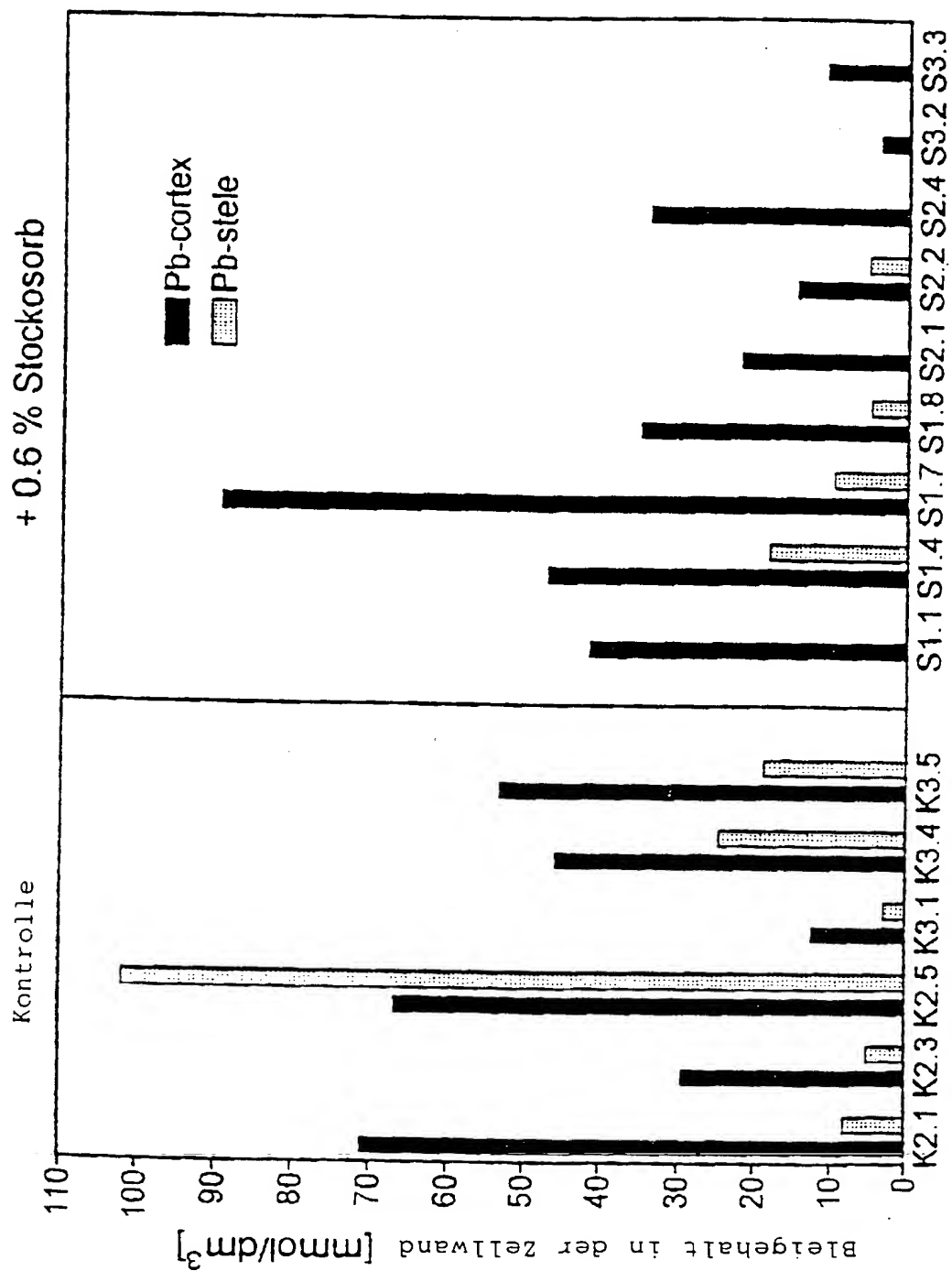


Fig. 5

THIS PAGE BLANK (USE)



Fig. 6: Wurzelwerk von Fichten, die in mit Stockosorb behandeltem bleihaltigem Boden gewachsen waren (links) im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (rechts)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N25/32 C09K17/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	O. A. EL-HADY, A. A. LOTFY & B. M. ABD EL-HADY: "The interaction between Polyacrylamide as a conditioner for sandy soils and some plant nutrients. II Effect on the extractability of nutrients." EGYPT. J. SOIL SCI., vol. 30, no. 4, 1990, pages 545-557, XP002108706 cited in the application See: page 550, last paragraph; page 554 -page 555, first paragraph; figures 3 + 4.	1-12
Y	WO 90 09236 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 23 August 1990 see page 6, line 8-17; table 1 --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 1999

Date of mailing of the international search report

22/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/02008

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 415 141 A (CHEMIE LINZ GMBH) 6 March 1991 see page 3, line 26-30; examples 6-8 ---	1-12
Y	EP 0 072 213 A (UNILEVER NV) 16 February 1983 see the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02008

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9009236	A	23-08-1990	DE 3904642 A CA 2046333 A EP 0458804 A ES 2055414 T JP 4503222 T US 5278206 A	30-08-1990 17-08-1990 04-12-1991 16-08-1994 11-06-1992 11-01-1994
EP 0415141	A	06-03-1991	AT 392779 B AT 205089 A AT 102642 T AU 628216 B AU 6136790 A CA 2022899 A DE 59004878 D DK 415141 T ES 2062224 T JP 3093892 A TR 25759 A US 5405425 A	10-06-1991 15-11-1990 15-03-1994 10-09-1992 07-03-1991 01-03-1991 14-04-1994 05-04-1994 16-12-1994 18-04-1991 01-09-1993 11-04-1995
EP 0072213	A	16-02-1983	AT 11926 T AT 22915 T AU 547744 B AU 8766182 A AU 544848 B AU 8766282 A CA 1215850 A CA 1216997 A DK 154683 A DK 154783 A EP 0072214 A WO 8300498 A WO 8300482 A GB 2109362 A,B GB 2104532 A,B GR 76888 A GR 76279 A IE 53134 B IN 156787 A IN 156248 A JP 58501233 T JP 58501234 T PH 19119 A ZA 8205595 A ZA 8205596 A	15-03-1985 15-11-1986 31-10-1985 22-02-1983 13-06-1985 22-02-1983 30-12-1986 20-01-1987 07-04-1983 07-04-1983 16-02-1983 17-02-1983 17-02-1983 02-06-1983 09-03-1983 04-09-1984 04-08-1984 06-07-1988 02-11-1985 08-06-1985 28-07-1983 28-07-1983 06-01-1986 28-03-1984 28-03-1984

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02008

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N25/32 C09K17/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A01N C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	O. A. EL-HADY, A. A. LOTFY & B. M. ABD EL-HADY: "The interaction between Polyacrylamide as a conditioner for sandy soils and some plant nutrients. II Effect on the extractability of nutrients." EGYPT. J. SOIL SCI., Bd. 30, Nr. 4, 1990, Seiten 545-557, XP002108706 in der Anmeldung erwähnt siehe: Seite 550, letzter Abs.; Seite 554 - Seite 555, erster Abs.; Figuren 3 + 4. ---	1-12
Y	WO 90 09236 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 23. August 1990 siehe Seite 6, Zeile 8-17; Tabelle 1 --- -/-	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 415 141 A (CHEMIE LINZ GMBH) 6. März 1991 siehe Seite 3, Zeile 26-30; Beispiele 6-8 -----	1-12
Y	EP 0 072 213 A (UNILEVER NV) 16. Februar 1983 siehe das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9009236 A	23-08-1990	DE 3904642 A	30-08-1990
		CA 2046333 A	17-08-1990
		EP 0458804 A	04-12-1991
		ES 2055414 T	16-08-1994
		JP 4503222 T	11-06-1992
		US 5278206 A	11-01-1994
EP 0415141 A	06-03-1991	AT 392779 B	10-06-1991
		AT 205089 A	15-11-1990
		AT 102642 T	15-03-1994
		AU 628216 B	10-09-1992
		AU 6136790 A	07-03-1991
		CA 2022899 A	01-03-1991
		DE 59004878 D	14-04-1994
		DK 415141 T	05-04-1994
		ES 2062224 T	16-12-1994
		JP 3093892 A	18-04-1991
		TR 25759 A	01-09-1993
		US 5405425 A	11-04-1995
EP 0072213 A	16-02-1983	AT 11926 T	15-03-1985
		AT 22915 T	15-11-1986
		AU 547744 B	31-10-1985
		AU 8766182 A	22-02-1983
		AU 544848 B	13-06-1985
		AU 8766282 A	22-02-1983
		CA 1215850 A	30-12-1986
		CA 1216997 A	20-01-1987
		DK 154683 A	07-04-1983
		DK 154783 A	07-04-1983
		EP 0072214 A	16-02-1983
		WO 8300498 A	17-02-1983
		WO 8300482 A	17-02-1983
		GB 2109362 A, B	02-06-1983
		GB 2104532 A, B	09-03-1983
		GR 76888 A	04-09-1984
		GR 76279 A	04-08-1984
		IE 53134 B	06-07-1988
		IN 156787 A	02-11-1985
		IN 156248 A	08-06-1985
		JP 58501233 T	28-07-1983
		JP 58501234 T	28-07-1983
		PH 19119 A	06-01-1986
		ZA 8205595 A	28-03-1984
		ZA 8205596 A	28-03-1984

THIS PAGE BLANK (USPTO)